

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-001243

(43)Date of publication of application : 08.01.2002

(51)Int.Cl. B08B 3/08  
C11D 7/06  
C11D 7/08  
C11D 7/18  
C11D 7/32  
C11D 17/08  
H01L 21/304

(21)Application number : 2000-189617

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 23.06.2000

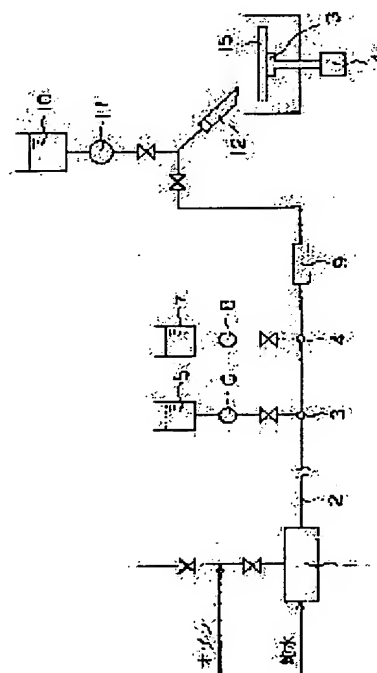
(72)Inventor : MORITA HIROSHI

## (54) METHOD FOR CLEANING ELECTRONIC MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a simple method for cleaning an electronic material, such as a silicon substrate for semiconductors or a glass substrate for liquid crystals, that needs to have a highly clean surface to a degree of cleanliness equivalent to that attained by high-concentration chemical cleaning such as RCA cleaning.

**SOLUTION:** A method for cleaning an electronic material comprising the steps of: cleaning with ozone water containing an acid and cleaning with ozone water containing an alkali.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The washing approach of the electronic ingredient characterized by having the alkaline ozone backwashing-by-water process washed with the ozone water which added the acid ozone backwashing-by-water process and alkali which are washed with the ozone water which added the acid.

[Claim 2] The washing approach of the electronic ingredient according to claim 1 which added the fluoric acid washing process washed with a fluoric acid system drug solution.

[Claim 3] The washing approach of the electronic ingredient according to claim 1 or 2 which added the non-dosing ozone backwashing-by-water process washed with non-dosing ozone water.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the washing approach of an electronic ingredient. This invention relates to the washing approach of the simple electronic ingredient which can wash electronic ingredients with which altitude is asked for the clean surface, such as a silicon substrate for semi-conductors, and a glass substrate for liquid crystal, to the cleanliness which is equal to high concentration drug solution washing of RCA washing etc. in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The elevated-temperature washing technique using the high-concentration drug solution called RCA washing from the former is used for washing of an electronic ingredient at many works. RCA washing is the washing approach of heating and using the mixed liquor (SPM) of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution for 120-150 degrees C, or warming the mixed liquor (APM) of ammonia and hydrogen peroxide solution at 60-80 degrees C, and using, or warming and using the mixed liquor (HPM) of a hydrochloric acid and hydrogen peroxide solution for 60-80 degrees C. Surely the clean surface will be acquired if RCA washing is used. However, the cost pressure by the ultrapure water which the rinse performed by the drug solution to be used, the time amount which a drug solution change takes, the interval of a change, and the final process takes, the drug solution content wastewater discharged in large quantities, the environmental load by drug solution exhaust air, etc. are regarded as questionable, and the shift to saving-resources mold washing which does not use a drug solution as much as possible is called for. On the other hand, the room temperature washing technique by ozone water, hydrogen water, etc. which dissolved the specific gas in ultrapure water slightly was developed by this invention persons. Ozone water has very high oxidizing power, and demonstrating effectiveness to removal of the organic substance on a substrate and removal of noble metals is known. Addition of especially an acid heightens further the removal effectiveness of the organic substance and noble metals of ozone water. If ultrasonic irradiation is used together here, the effectiveness of organic substance removal will be heightened further. On the other hand, if ultrasonic irradiation is used together and washed using hydrogen water, oxygen water, rare-gas water, etc., it is shown clearly by this invention persons that effectiveness high to removal of a particle is demonstrated. If alkali is added to these wash water, the effectiveness which makes F-potential on a foreign matter and the front face of a substrate like-pole nature will be acquired, adhesion of a foreign matter will be prevented, and a cleaning effect will be reinforced further. Furthermore, various synthetic washing processes which combined these approaches also came to be examined. For example, the usage direction who combined the organic substance, the ozone water for metal removal, the hydrogen water for particle removal, etc. is proposed by this invention persons. Thus, although radical amelioration is advancing, a wet washing technique has a high cleaning effect, and is in the situation that development of the still simpler washing approach is still called for.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made for the purpose of offering the

washing approach of the simple electronic ingredient which can wash electronic ingredients with which altitude is asked for the clean surface, such as a silicon substrate for semi-conductors, and a glass substrate for liquid crystal, to the cleanliness which is equal to high concentration drug solution washing of RCA washing etc.

[0004]

[Means for Solving the Problem] By combining the acid ozone backwashing-by-water process washed with the ozone water which added the acid as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, and the alkaline ozone backwashing-by-water process washed with the ozone water which added alkali, this invention person finds out that all the organic substance adhering to the front face of an electronic ingredient, the metals, and particles can be removed effectively, and came to complete this invention based on this knowledge. Namely, the washing approach of the electronic ingredient characterized by this invention having the alkaline ozone backwashing-by-water process washed with the ozone water which added the acid ozone backwashing-by-water process and alkali which are washed with the ozone water which added (1) acid, (2) The washing approach of the 1st term which added the washing approach of the electronic ingredient given in the 1st term which added the fluoric acid washing process washed with a fluoric acid system drug solution, and the non-dosing ozone backwashing-by-water process washed with (3) non-dosing ozone water, or an electronic ingredient given in the 2nd term is offered. Furthermore, the washing approach of an electronic ingredient given in the 1st term that (4) acids are a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, or carbonic acid as a desirable mode of this invention, (5) Alkali Ammonia, tetramethylammonium hydroxide, The washing approach of the electronic ingredient given in the 1st term which is a sodium hydroxide or a potassium hydroxide, (6) The washing approach of the electronic ingredient given in the 1st term washed using the single-wafer-processing soaping machine equipped with the nozzle which has an ultrasonic oscillation function, (7) The washing approach of the electronic ingredient given in the 3rd term which lets ozone water flow continuously and it performs by controlling impregnation of a drug solution in order of acid impregnation, alkali impregnation, and non-dosing to ozone water piping, (8) The washing approach of an electronic ingredient given in the 3rd term that a fluoric acid washing process is added between an alkaline ozone backwashing-by-water process and a non-dosing ozone backwashing-by-water process, And (9) fluoric-acid system drug solution can mention the washing approach of the electronic ingredient given in the 2nd term which is the mixed water solution of fluoric acid, hydrogen peroxide solution and a hydrochloric acid, or a nitric acid.

[0005]

[Embodiment of the Invention] The washing approach of the electronic ingredient of this invention has the alkaline ozone backwashing-by-water process washed with the ozone water which added the acid ozone backwashing-by-water process and alkali which are washed with the ozone water which added the acid. this invention approach is applicable suitable for washing of electronic ingredients, such as the silicon substrate for semi-conductors and the glass substrate for liquid crystal with which the clean surface is extremely required of altitude, and a quartz substrate for photo masks. Although there is especially no limit in the concentration of the ozone water used for this invention approach, it is desirable that they are 0.1 or more mg/L as an ozone level, and it is more desirable that they are 1 or more mg/L. There is a possibility that a cleaning effect may become that an ozone level is less than 0.1 mg/L inadequate. There is especially no limit in the manufacture approach of the ozone water used for this invention approach, for example, it can manufacture using ejector mechanism, the gas dissolution pump of a suction mold, bubbling equipment, gas transparency film equipment, etc. In these, since the gas dissolution pump of ejector mechanism and a suction mold needs to pressurize ozone content gas and does not need to supply it, it can be used suitably, and since the easy equipment configuration by the member excellent in ozone resistance is possible, ejector mechanism can be used especially suitably. Since members, such as a manufacturing installation of ozone water and a charging line of ozone water, contact the powerful ozone gas of oxidizing power, and ozone water, it is desirable to consist of ingredients which have sufficient ozone resistance. The

ingredient which carried out the coat as such an ingredient with inactive ingredients, such as fluororesins, such as a polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer and a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a metal which passivated the front face, and a quartz, for example can be mentioned.

[0006] In this invention approach, although there is especially no limit in the acid used for preparation of acid ozone water, inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and carbonic acid, can be used suitably. When an acid is a hydrochloric acid, as for the concentration of an acid ozone underwater hydrogen chloride, it is desirable that it is 0.1 – 5,000 mg/L, and when a washed object is a silicon wafer, it is desirable that the concentration of a hydrogen chloride is 0.1 – 10 mg/L. There is a possibility that the concentration of a hydrogen chloride may become inadequate [ a cleaning effect ] for them to be less than 0.1 mg/L. Even if the concentration of a hydrogen chloride exceeds 5,000 mg/L, although it is satisfactory to a cleaning effect, a cleaning effect does not necessarily increase further with the concentration of a hydrogen chloride. In this invention approach, although there is especially no limit in the alkali used for preparation of alkaline ozone water, ammonia, tetramethylammonium hydroxide, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. can be used suitably. When alkali is ammonia, as for the concentration of alkaline ozone underwater ammonia, it is desirable that it is 0.1 – 5,000 mg/L, and when a washed object is a silicon wafer, it is desirable that the concentration of ammonia is 0.1 – 10 mg/L. There is a possibility that the concentration of ammonia may become inadequate [ a cleaning effect ] for them to be less than 0.1 mg/L. Generally, even if the concentration of ammonia exceeds 5,000 mg/L, although it is satisfactory to a cleaning effect, a cleaning effect does not necessarily increase further with the concentration of ammonia.

[0007] In this invention approach, the organic substance and noble metals adhering to a washed object are effectively removed by performing acid ozone backwashing by water by the high oxidizing power which acid ozone water has. Moreover, the particle adhering to a washed object is effectively removed by performing alkaline ozone backwashing by water. Although the particle removal effectiveness by alkaline ozone water is inferior to hydrogen water a little, it is a little excellent and almost more equivalent to oxygen water than rare-gas water. Although the device in which a particle is removed by alkaline ozone water is not clear, if it is made alkalinity, in order that decomposition of the ozone which dissolved in water may be promoted and oxygen may generate, it thinks for deteriorating in the water of approximation in the high oxygen water of the particle removal effectiveness as a result. In this invention approach, although there is especially no limit in the sequence of an acid ozone backwashing-by-water process and an alkaline ozone backwashing-by-water process, it is desirable to perform washing by acid ozone water previously. By removing the organic substance which performed washing by acid ozone water and adhered to the washed object, and making the front face of a washed object into a hydrophilic property, in subsequent washing processes, wash water paste-comes to be easy to a washed object, and can raise a cleaning effect to it. In this invention approach, the fluoric acid washing process further washed with a fluoric acid system drug solution at an acid ozone backwashing-by-water process and an alkaline ozone backwashing-by-water process can be added. By adding a fluoric acid washing process, metals other than the noble metals which adhered on the surface of the washed object are effectively removable. The mixed liquor which especially a limit does not have in the fluoric acid system drug solution to be used, for example, mixed the hydrogen peroxide of 10 or less % of the weight of concentration, the nitric acid, the hydrogen chloride, etc. to rare fluoric acid of rare fluoric acid of 2 or less % of the weight of concentration and 2 or less % of the weight of concentration, or the ozone water which added rare fluoric acid of 2 or less % of the weight of concentration can be mentioned. When adding a fluoric acid washing process, there is especially no limit in the introductory approach to the soaping machine of a fluoric acid system drug solution, for example, liquid sending with a chemical-resistant pump, the approach of pressurizing a sealing drug solution tub with inert gas, such as pure nitrogen, and sending the liquid, etc. can be mentioned. As for a fluoric acid system drug solution charging line, it is desirable to prepare the charging line of dedication apart from an ozone water charging line.

[0008] In this invention approach, the non-dosing ozone backwashing-by-water process washed

with the non-dosing ozone water which does not add an acid or alkali can be added. By washing with non-dosing ozone water, an oxide film is formed on the surface of a substrate, and it becomes a hydrophilic property, and when keeping it after washing, a washing side is protected. When a gate oxide formation process is in a process after washing, it is desirable to make the front face of a substrate into hydrophobicity. Since non-dosing ozone water does not leave a foreign matter on the surface of a washed object, it can make a non-dosing ozone backwashing-by-water process the last rinse process. Although the last rinse can also be performed using ultrapure water, hydrogen water, etc., by using ozone water, it can reduce members, such as piping and a bulb, and can simplify cleaning equipment. In this invention approach, it can wash in each washing process, irradiating a supersonic wave. In an alkaline ozone backwashing-by-water process, since the removal effectiveness of a particle can be remarkably raised by using a supersonic wave together, especially the thing for which a supersonic wave is used together is desirable. Also in an acid ozone backwashing-by-water process and a fluoric acid washing process, a cleaning effect can be heightened by using a supersonic wave together. As for the frequency of the supersonic wave to irradiate, it is desirable that it is 20kHz – 3MHz, and in order to prevent damage on the front face of a substrate by the cavitation effectiveness which a supersonic wave brings about and to acquire a high cleaning effect, it is more desirable that it is 200kHz – 3MHz. The single-wafer-processing soaping machine equipped with the nozzle which especially a limit does not have in the approach of irradiating a supersonic wave, for example, has an ultrasonic oscillation function etc. can be used. After washing an electronic ingredient by this invention approach, moving to a desiccation process promptly is desirable. There is especially no limit about the desiccation approach, for example, when a washing process is the spin method of single wafer processing, it can shift to spin desiccation as it is. When it is washing processes other than a spin method, isopropanol vapor desiccation, isopropanol permutation desiccation, desiccation adapting a Marangoni effect, etc. can be applied. [0009] Drawing 1 is the process flow sheet of one mode of the equipment for enforcing the washing approach of the electronic ingredient of this invention. Pure water and ozone content gas are supplied to the gas dissolution machine 1, ozone water is manufactured, and it is sent out to the ozone water charging line 2. The acid impregnation section 3 and the alkali impregnation section 4 are formed in the ozone water charging line. An acid is poured into the acid impregnation section with a pump 6 from acid vat 5. Alkali is poured into the alkali impregnation section with a pump 8 from the alkali tank 7. Homogeneity is mixed in a mixer 9, and the ozone water with which an acid or alkali was poured in turns into acid ozone water or alkaline ozone water, and is supplied to a soaping machine. In the condition that neither an acid nor alkali is poured in, ozone water is supplied to a soaping machine as non-dosing ozone water. Apart from an ozone water charging line, a fluoric acid system drug solution is supplied to a soaping machine with a pump 11 from the fluoric acid system drug solution tank 10. The washing nozzle 12 with an ultrasonic oscillation machine is formed in a soaping machine, and acid ozone water, alkaline ozone water, a fluoric acid system drug solution, or non-dosing ozone water is held by the wafer chuck 13, and is emitted to the washed object 15 which rotates with a drive motor 14. In the equipment of this mode, the chemical-feeding section of an acid and alkali can be prepared in one ozone water charging line, and acid ozone water, alkaline ozone water, and non-dosing ozone water can be made and divided into it only by dosing control from the chemical-feeding section. In order to perform the structure reason of each ozone water effectively, as for the chemical-feeding section, it is desirable that it is close to a washing nozzle, and it is desirable that it is specifically in the range of less than 5m from a washing nozzle in order to secure a quick change response. Moreover, the downstream of the chemical-feeding section can also be equipped with a filter. [0010] According to this invention approach, the noble metals made troublesome that a very simple washing recipe called an acid ozone backwashing-by-water process, an alkaline ozone backwashing-by-water process, and a non-dosing ozone backwashing-by-water process is hard to remove especially in metal contamination with the organic substance and a particle are efficiently removable. Furthermore, by adding washing by the fluoric acid system drug solution, and considering as a washing recipe called an acid ozone backwashing-by-water process, an alkaline ozone backwashing-by-water process, a fluoric acid washing process, and a non-dosing

ozone backwashing-by-water process, metals other than noble metals can also be removed completely, and the organic substance, a particle, and all metals are removed by altitude. When a washed object is a silicon wafer, washing is completed by establishing a non-dosing ozone backwashing-by-water process in the pure condition with an oxide film which is hard to pollute with a foreign matter. by assembling a washing process based on a tailing mechanism by using as the base the ozone water with which the already very high detergency is accepted, from before, this invention approach is boiled markedly and builds an easy washing recipe.

[0011]

[Example] Although an example is given to below and this invention is further explained to it at a detail, this invention is not limited at all by these examples. In addition, in the example and the example of a comparison, it is immersed in the water containing an alumina polish particle with a mean particle diameter of 0.3 micrometers and copper (II) ion, and was made to pollute compulsorily, and further, it was left in the clean room for four days, and the 6 inch silicon wafer which carried out organic substance contamination was used for it as a washed object. 7,000-9,000 pieces / wafer, and copper converted into  $1 - 2 \times 10^{12}$  atom /  $\text{cm}^2$ , the organic substance converted the initial contamination condition of a washed object into the carbon atom, and its particles 0.2 micrometers or more were  $1 \times 10^{13}$  atom /  $\text{cm}^2$ . Moreover, the ozone water of dissolved ozone level 8 mg/L was used as non-dosing ozone water. Acid ozone water added the hydrochloric acid in this ozone water, and adjusted it to pH4.0. Alkaline ozone water added aqueous ammonia and adjusted it to pH9.4. On the occasion of washing by alkaline ozone water, the supersonic wave with a frequency of 1MHz was irradiated from the megasonic nozzle [Honda Electronics Co., Ltd. and an aeropulse]. As a fluorine system drug solution, the water solution containing 0.5 % of the weight of hydrogen fluoride and 0.5 % of the weight of hydrogen peroxides was used. Rotating a wafer by 500rpm using a single-wafer-processing spin washing station, the penetrant remover nozzle was made to swing from the center of a wafer at the pace for 1 round-trip 10 seconds between edges, and by the flow rate of 25mL(s)/a second, each penetrant remover was poured out and washed. The rinse was not performed in the intervals of the change of a penetrant remover. Finally, the rotational speed of a wafer was raised to 1,500rpm, and spin desiccation was performed for 20 seconds.

Example 1 acidity ozone backwashing by water, alkaline ozone backwashing by water, fluoric acid washing, and non-dosing ozone backwashing by water were performed in this order. For the particulate number on the front face of a wafer after desiccation, copper was [ less than two  $1 \times 10^{10}$  atom /  $\text{cm}^2$ , and the surface result of less than two  $3 \times 10^9$  atom /  $\text{cm}^2$ , and the organic substance ] hydrophilic properties in carbon atom conversion under 100 piece / wafer.

Example diacid nature ozone backwashing by water, alkaline ozone backwashing by water, and non-dosing ozone backwashing by water were performed in this order.

Example 3 acidity ozone backwashing by water, alkaline ozone backwashing by water, and fluoric acid washing were performed in this order.

Example of comparison 1 acidity ozone backwashing by water, fluoric acid washing, and non-dosing ozone backwashing by water were performed in this order.

Example of comparison 2 alkalinity ozone backwashing by water, fluoric acid washing, and non-dosing ozone backwashing by water were performed in this order. The washing process of examples 1-3 and the examples 1-2 of a comparison and an evaluation result are shown in the 1st table. However, the notation of front Naka expresses the following evaluation result.

particle: -- more than under 1,000 more than O 100 piece / , under wafer \*\* 100 piece / and wafer - 1,000 piece / wafer NG / wafer -- copper: --  $1 \times 10^{10}$  atom / [ two or more O  $3 \times 10^9$  atom / less than two  $\text{cm}^2$   $3 \times 10^9$  atom /  $\text{cm}^2$  - ] less than two  $\text{cm}^2$  organic substance (carbon atom conversion): -- O  $1 \times 10^{10}$  atom / less than two  $\text{cm}^2$  surface result: -- hydrophilic property Less than five contact angle hydrophobicity of water Five contact angles or more of water

[0012]

[Table 1]



第1表

	洗浄工程				評価結果			
	酸性 オゾン水	アルカリ性 オゾン水	フッ酸	無薬注 オゾン水	微粒子	銅	有機物	表面 仕上がり
実施例1	あり	あり	あり	あり	◎	◎	◎	親水性
実施例2	あり	あり	なし	あり	◎	△	◎	親水性
実施例3	あり	あり	あり	なし	◎	◎	◎	疎水性
比較例1	あり	なし	あり	あり	NG	◎	◎	親水性
比較例2	なし	あり	あり	あり	△	△	◎	親水性

[0013] In the example 1 and example 3 which performed acid ozone backwashing by water, alkaline ozone backwashing by water, and fluoric acid washing, all the elimination factors of a particle, copper, and the organic substance are high, and the clean surface is acquired so that it may see in the 1st table. Moreover, in the example 1 which finally performed non-dosing ozone backwashing by water, a front face serves as a hydrophilic property, and the front face serves as hydrophobicity in the example 3 which did not perform non-dosing ozone backwashing by water. In the example 2 which performed acid ozone backwashing by water and alkaline ozone backwashing by water, and did not perform fluoric acid washing, although a copper elimination factor is a little low, the elimination factor of a particle and the organic substance is high. On the other hand, the elimination factor of a particle and copper is a little low, and both the examples 2 of a comparison of washing that the elimination factor of a particle was low and did not perform acid ozone backwashing by water in the example 1 of a comparison which did not perform alkaline ozone backwashing by water are insufficient.

[0014]

[Effect of the Invention] According to the washing approach of the electronic ingredient of this invention, the cleaning effect which is equal to the conventional RCA method is acquired by the very easy washing recipe which consists of only ozone water and a small amount of drug solution. Moreover, since the drug solution to be used is easy, it can finish very simple also setting up the washing station which realizes this washing approach.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] drawing 1 -- 1 voice of the equipment for operation of this invention approach -- a process flow sheet [ like ] -- it is .

[Description of Notations]

- 1 Gas Dissolution Machine
- 2 Ozone Water Charging Line
- 3 Acid Impregnation Section
- 4 Alkali Impregnation Section
- 5 Acid Vat
- 6 Pump
- 7 Alkali Tank
- 8 Pump
- 9 Mixer
- 10 Fluoric Acid System Drug Solution Tank
- 11 Pump
- 12 Washing Nozzle
- 13 Wafer Chuck
- 14 Drive Motor
- 15 Washed Object

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

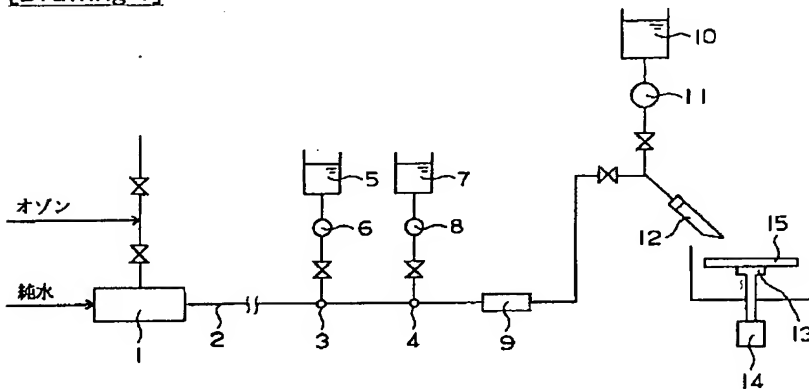
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-1243

(P2002-1243A)

(43) 公開日 平成14年1月8日 (2002.1.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 8 B	3/08	B 0 8 B	3/08
C 1 1 D	7/06	C 1 1 D	7/06
	7/08		7/08
	7/18		7/18
	7/32		7/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-189617(P2000-189617)

(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 森田 博志

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

Fターム(参考) 3B201 AA03 AB34 BB05 BB62 BB83

BB92 BB93 BB95 BB96

4H003 BA12 DA15 DC04 EA03 EA05

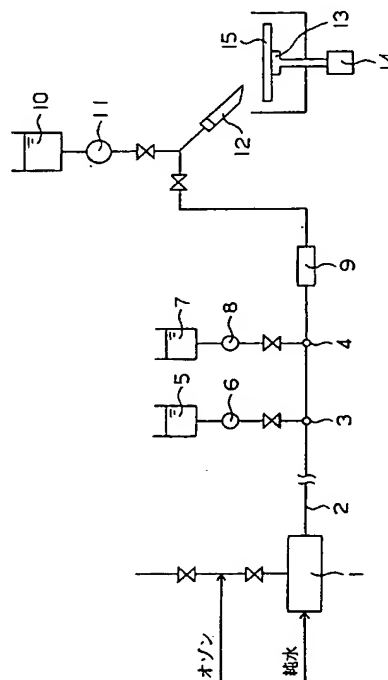
EA20 EA23 ED02 FA28

(54) 【発明の名称】 電子材料の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 高度に清浄な表面が求められる半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を、RCA洗浄などの高濃度薬液洗浄に匹敵する清浄度に洗浄することができる簡便な電子材料の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 酸を添加したオゾン水で洗浄する酸性オゾン水洗浄工程及びアルカリを添加したオゾン水で洗浄するアルカリ性オゾン水洗浄工程を有することを特徴とする電子材料の洗浄方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸を添加したオゾン水で洗浄する酸性オゾン水洗浄工程及びアルカリを添加したオゾン水で洗浄するアルカリ性オゾン水洗浄工程を有することを特徴とする電子材料の洗浄方法。

【請求項 2】フッ酸系薬液で洗浄するフッ酸洗浄工程を付加した請求項 1 記載の電子材料の洗浄方法。

【請求項 3】無薬注オゾン水で洗浄する無薬注オゾン水洗浄工程を付加した請求項 1 又は請求項 2 記載の電子材料の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料の洗浄方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高度に清浄な表面が求められる半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を、RCA 洗浄などの高濃度薬液洗浄に匹敵する清浄度に洗浄することができる簡便な電子材料の洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子材料の洗浄には、従来から RCA 洗浄と呼ばれる高濃度の薬液を用いる高温洗浄技術が多く 20 の工場で行われている。RCA 洗浄は、硫酸と過酸化水素水の混合液（SPM）を 120～150℃に加熱して用いたり、アンモニアと過酸化水素水の混合液（APM）を 60～80℃に加温して用いたり、あるいは、塩酸と過酸化水素水の混合液（HPM）を 60～80℃に加温して用いたりする洗浄方法である。RCA 洗浄を用いると、確かに清浄な表面が得られる。しかし、使用する薬液、薬液切り替えに要する時間、切り替えの合間及び最終工程で行われるリンスに要する超純水などによる 30 コスト圧迫、大量に排出される薬液含有排水や薬液排気による環境負荷などが問題視されており、薬液を極力使用しない省資源型洗浄への移行が求められている。これに対して、本発明者らにより、超純水に特定の気体をわずかに溶解しただけのオゾン水や水素水などによる室温洗浄技術が開発された。オゾン水は非常に高い酸化力を有し、基板上の有機物の除去と貴金属の除去に効果を発揮することが知られている。特に酸を添加すると、オゾン水の有機物と貴金属の除去効果は一層高められる。ここに超音波照射を併用すると、有機物除去の効果はさら 40 に高められる。一方、水素水、酸素水、希ガス水などを用い、超音波照射を併用して洗浄すると、微粒子の除去に高い効果が発揮されることが、本発明者らによって明らかにされている。これらの洗浄水にアルカリを添加すると、異物と基板表面のゼータ電位を同極性にする効果が得られ、異物の付着が防止されて洗浄効果がさらに増強される。さらに、これらの方法を組み合わせた総合的洗浄プロセスも種々検討されるようになった。例えば、有機物、金属除去用のオゾン水と、微粒子除去用の水素水などを組み合わせた使い方が、本発明者らによ 50

て提案されている。このようにして、ウェット洗浄技術は、抜本的な改良が進行しつつあるが、洗浄効果が高く、一層簡便な洗浄方法の開発が今なお求められている状況にある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高度に清浄な表面が求められる半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を、RCA 洗浄などの高濃度薬液洗浄に匹敵する清浄度に洗浄することができる簡便な電子材料の洗浄方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、酸を添加したオゾン水で洗浄する酸性オゾン水洗浄工程と、アルカリを添加したオゾン水で洗浄するアルカリ性オゾン水洗浄工程を組み合わせることにより、電子材料の表面に付着した有機物、金属及び微粒子のすべてを効果的に除去し得る 10 ことを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、（１）酸を添加したオゾン水で洗浄する酸性オゾン水洗浄工程及びアルカリを添加したオゾン水で洗浄するアルカリ性オゾン水洗浄工程を有することを特徴とする電子材料の洗浄方法、

（２）フッ酸系薬液で洗浄するフッ酸洗浄工程を付加した第 1 項記載の電子材料の洗浄方法、及び、（３）無薬注オゾン水で洗浄する無薬注オゾン水洗浄工程を付加した第 1 項又は第 2 項記載の電子材料の洗浄方法、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、（４）酸が、塩酸、硫酸、硝酸又は炭酸である第 1 項記載の電子材料の洗浄方法、（５）アルカリが、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである第 1 項記載の電子材料の洗浄方法、（６）超音波発振機能を有するノズルを備えた枚葉式洗浄機を用いて洗浄する第 1 項記載の電子材料の洗浄方法、（７）オゾン水を連続的に通水し、オゾン水配管へ酸注入、アルカリ注入及び無薬注の順で薬液の注入を制御して行う第 3 項記載の電子材料の洗浄方法、（８）フッ酸洗浄工程が、アルカリ性オゾン水洗浄工程と無薬注オゾン水洗浄工程の間に付加される第 3 項記載の電子材料の洗浄方法、及び、（９）フッ酸系薬液が、フッ酸と過酸化水素水、塩酸又は硝酸の混合水溶液である第 2 項記載の電子材料の洗浄方法、を挙げることができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の電子材料の洗浄方法は、酸を添加したオゾン水で洗浄する酸性オゾン水洗浄工程及びアルカリを添加したオゾン水で洗浄するアルカリ性オゾン水洗浄工程を有する。本発明方法は、極めて高度に清浄な表面が要求される半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料

の洗浄に好適に適用することができる。本発明方法に用いるオゾン水の濃度に特に制限はないが、オゾン濃度として0.1mg/L以上であることが好ましく、1mg/L以上であることがより好ましい。オゾン濃度が0.1mg/L未満であると、洗浄効果が不十分となるおそれがある。本発明方法に用いるオゾン水の製造方法に特に制限はなく、例えば、エジェクター、吸引型のガス溶解ポンプ、バブリング装置、気体透過膜装置などを用いて製造することができる。これらの中で、エジェクターと吸引型のガス溶解ポンプは、オゾン含有ガスを加圧して供給する必要がないので好適に用いることができ、エジェクターは、耐オゾン性に優れた部材による簡単な装置構成が可能なので、特に好適に用いることができる。オゾン水の製造装置、オゾン水の供給配管などの部材は、酸化力の強いオゾンガスやオゾン水と接触するので、十分な耐オゾン性を有する材料で構成されることが好ましい。このような材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素樹脂、表面を不動態化した金属、石英などの不活性材料でコートした材料などを挙げることができる。

【0006】本発明方法において、酸性オゾン水の調製に用いる酸に特に制限はないが、塩酸、硫酸、硝酸、炭酸などの無機酸を好適に用いることができる。酸が塩酸である場合、酸性オゾン水中の塩化水素の濃度は、0.1~5,000mg/Lであることが好ましく、被洗浄物がシリコンウエーハである場合は、塩化水素の濃度が0.1~10mg/Lであることが好ましい。塩化水素の濃度が0.1mg/L未満であると、洗浄効果が不十分となるおそれがある。塩化水素の濃度が5,000mg/Lを超えても、洗浄効果に対しては問題はないが、塩化水素の濃度とともに洗浄効果が一層高まるということはない。本発明方法において、アルカリ性オゾン水の調製に用いるアルカリに特に制限はないが、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを好適に用いることができる。アルカリがアンモニアである場合、アルカリ性オゾン水中のアンモニアの濃度は、0.1~5,000mg/Lであることが好ましく、被洗浄物がシリコンウエーハである場合は、アンモニアの濃度が0.1~10mg/Lであることが好ましい。アンモニアの濃度が0.1mg/L未満であると、洗浄効果が不十分となるおそれがある。一般的には、アンモニアの濃度が5,000mg/Lを超えても、洗浄効果に対しては問題はないが、アンモニアの濃度とともに洗浄効果が一層高まるということはない。

【0007】本発明方法において、酸性オゾン水洗浄を行うことにより、酸性オゾン水が有する高い酸化力によって、被洗浄物に付着した有機物と貴金属が効果的に除去される。また、アルカリ性オゾン水洗浄を行うことに

より、被洗浄物に付着した微粒子が効果的に除去される。アルカリ性オゾン水による微粒子除去効果は、水素水よりは若干劣るものの、希ガス水よりはやや優れ、酸素水とほぼ同等である。アルカリ性オゾン水により微粒子が除去される機構は明らかではないが、アルカリ性になると水に溶解したオゾンの分解が促進されて酸素が生成するために、結果的に微粒子除去効果の高い酸素水に近似の水に変質するためと考えられる。本発明方法において、酸性オゾン水洗浄工程とアルカリ性オゾン水洗浄工程の順序に特に制限はないが、酸性オゾン水による洗浄を先に行うことが好ましい。酸性オゾン水による洗浄を行って被洗浄物に付着した有機物を除去し、被洗浄物の表面を親水性とすることにより、以降の洗浄工程において洗浄水が被洗浄物にのりやすくなり、洗浄効果を高めることができる。本発明方法においては、酸性オゾン水洗浄工程及びアルカリ性オゾン水洗浄工程に、さらにフッ酸系薬液で洗浄するフッ酸洗浄工程を付加することができる。フッ酸洗浄工程を付加することにより、被洗浄物の表面に付着した貴金属以外の金属を効果的に除去することができる。使用するフッ酸系薬液に特に制限はなく、例えば、濃度2重量%以下の希フッ酸、濃度2重量%以下の希フッ酸に濃度10重量%以下の過酸化水素、硝酸、塩化水素などを混合した混合液、あるいは、濃度2重量%以下の希フッ酸を添加したオゾン水などを挙げることができる。フッ酸洗浄工程を付加する場合、フッ酸系薬液の洗浄機への導入方法に特に制限はなく、例えば、耐薬品性のポンプによる送液や、清浄な窒素などの不活性ガスにより密閉薬液槽を加圧して送液する方法などを挙げることができる。フッ酸系薬液供給配管は、オゾン水供給配管とは別に専用の供給配管を設けることが好ましい。

【0008】本発明方法においては、酸又はアルカリを添加しない無薬注オゾン水で洗浄する無薬注オゾン水洗浄工程を付加することができる。無薬注オゾン水で洗浄することにより、基板の表面に酸化膜が形成されて親水性となり、洗浄後に保管する場合に洗浄面が保護される。洗浄の後工程にゲート酸化膜形成工程がある場合には、基板の表面を疎水性にしておくことが好ましい。無薬注オゾン水は、被洗浄物の表面に異物を残さないもので、無薬注オゾン水洗浄工程を最終リンス工程とすることができる。最終リンスは、超純水、水素水などを用いて行うこともできるが、オゾン水を利用することにより、配管、バルブなどの部材を減らして、洗浄設備を簡略化することができる。本発明方法においては、各洗浄工程において、超音波を照射しつつ洗浄することができる。アルカリ性オゾン水洗浄工程においては、超音波を併用することにより、微粒子の除去効率を著しく高めることができるので、超音波を併用することが特に好ましい。酸性オゾン水洗浄工程及びフッ酸洗浄工程においても、超音波を併用することにより、洗浄効果を高めるこ

とができる。照射する超音波の周波数は、20kHz～3MHzであることが好ましく、超音波がもたらすキャビテーション効果による基板表面の損傷を防ぎ、高い洗浄効果を得るためには、200kHz～3MHzであることがより好ましい。超音波を照射する方法に特に制限はなく、例えば、超音波発振機能を有するノズルを備えた枚葉式洗浄機などを用いることができる。本発明方法により電子材料を洗浄した後は、速やかに乾燥工程に移ることが好ましい。乾燥方法について特に制限はなく、例えば、洗浄工程が枚葉式のスピンの方式である場合には、そのままスピン乾燥に移行することができる。スピン方式以外の洗浄工程である場合には、イソプロパノールベーパー乾燥、イソプロパノール置換乾燥、マランゴニ効果を応用した乾燥などを適用することができる。

【0009】図1は、本発明の電子材料の洗浄方法を実施するための装置の一態様の工程系統図である。純水とオゾン含有ガスがガス溶解器1に供給されて、オゾン水が製造され、オゾン水供給配管2に送り出される。オゾン水供給配管には、酸注入部3及びアルカリ注入部4が設けられている。酸注入部には、酸タンク5からポンプ6により酸が注入される。アルカリ注入部には、アルカリタンク7からポンプ8によりアルカリが注入される。酸又はアルカリが注入されたオゾン水は、混合器9において均一に混合され、酸性オゾン水又はアルカリ性オゾン水となって、洗浄機に供給される。酸もアルカリも注入されない状態では、オゾン水は無薬注オゾン水として洗浄機に供給される。オゾン水供給配管とは別に、フッ酸系薬液タンク10からポンプ11により、フッ酸系薬液が洗浄機に供給される。洗浄機には、超音波発振機付き洗浄ノズル12が設けられ、酸性オゾン水、アルカリ性オゾン水、フッ酸系薬液又は無薬注オゾン水が、ウェーハチャック13により保持され、駆動モータ14により回転される被洗浄物15に放射される。本態様の装置においては、1本のオゾン水供給配管に、酸及びアルカリの薬液注入部を設け、薬液注入部からの薬液制御のみによって、酸性オゾン水、アルカリ性オゾン水及び無薬注オゾン水を作りわけることができる。各オゾン水の作りわけを効果的に行うためには、薬液注入部は洗浄ノズルに近いことが好ましく、具体的には洗浄ノズルから5m以内の範囲にあることが、俊敏な切り替え応答を確保するために好ましい。また、薬液注入部の下流側に、フィルターを装着することもできる。

【0010】本発明方法によれば、酸性オゾン水洗浄工程、アルカリ性オゾン水洗浄工程及び無薬注オゾン水洗浄工程という極めて簡素な洗浄レシピにより、有機物、微粒子とともに、金属汚染の中で特に除去しにくく厄介とされている貴金属を効率よく除去することができる。さらに、フッ酸系薬液による洗浄を加えて、酸性オゾン水洗浄工程、アルカリ性オゾン水洗浄工程、フッ酸洗浄工程及び無薬注オゾン水洗浄工程という洗浄レシピとす

ることにより、貴金属以外の金属をも完全に除去することができ、有機物、微粒子及びすべての金属が高度に除去される。被洗浄物がシリコンウェーハである場合は、無薬注オゾン水洗浄工程を設けることにより、異物で汚染しにくい、清浄な酸化膜付きの状態での洗浄が完結する。本発明方法は、すでに非常に高い洗浄力が認められているオゾン水をベースとして、異物除去メカニズムに基づいて洗浄プロセスを組み立てることにより、従来より格段に簡単な洗浄レシピを構築したものである。

#### 【0011】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例においては、平均粒径0.3μmのアルミナ研磨粒子と銅(II)イオンを含有する水に浸漬して強制的に汚染させ、さらにクリーンルームに4日間放置して有機物汚染させた6インチシリコンウェーハを被洗浄物として用いた。被洗浄物の初期汚染状態は、0.2μm以上の微粒子が7,000～9,000個/ウェーハ、銅が1～2×10<sup>12</sup>原子/cm<sup>2</sup>、有機物が炭素原子に換算して1×10<sup>13</sup>原子/cm<sup>2</sup>であった。また、無薬注オゾン水として、溶存オゾン濃度8mg/Lのオゾン水を用いた。酸性オゾン水は、このオゾン水に塩酸を添加してpH4.0に調整した。アルカリ性オゾン水は、アンモニア水を添加してpH9.4に調整した。アルカリ性オゾン水による洗浄に際しては、メガソニックノズル〔本多電子(株)、パルスジェット〕より周波数1MHzの超音波を照射した。フッ酸系薬液としては、フッ化水素0.5重量%と過酸化水素0.5重量%を含有する水溶液を用いた。枚葉式スピン洗浄装置を用い、ウェーハを500rpmで回転させながら、洗浄液ノズルをウェーハ中央からエッジの間1往復10秒のペースでスイングさせ、各洗浄液を25mL/秒の流量で注ぎかけて洗浄した。洗浄液の切り替えの合間に、リンスは行わなかった。最後に、ウェーハの回転速度を1,500rpmに高めて、20秒間スピン乾燥を行った。

#### 実施例1

酸性オゾン水洗浄、アルカリ性オゾン水洗浄、フッ酸洗浄及び無薬注オゾン水洗浄をこの順に行った。乾燥後のウェーハ表面の微粒子数は100個/ウェーハ未満、銅は3×10<sup>9</sup>原子/cm<sup>2</sup>未満、有機物は炭素原子換算で1×10<sup>10</sup>原子/cm<sup>2</sup>未満、表面仕上がりは親水性であった。

#### 実施例2

酸性オゾン水洗浄、アルカリ性オゾン水洗浄及び無薬注オゾン水洗浄をこの順に行った。

#### 実施例3

酸性オゾン水洗浄、アルカリ性オゾン水洗浄及びフッ酸洗浄をこの順に行った。

#### 比較例1

酸性オゾン水洗浄、フッ酸洗浄及び無薬注オゾン水洗浄をこの順に行った。

#### 比較例2

アルカリ性オゾン水洗浄、フッ酸洗浄及び無薬注オゾン水洗浄をこの順に行った。実施例1～3及び比較例1～2の洗浄工程と、評価結果を第1表に示す。ただし、表中の記号は、下記の評価結果を表す。

微粒子：◎ 100個/ウェーハ未満

△ 100個/ウェーハ以上～1,000個/ウェーハ未満  
第1表

満

NG 1,000個/ウェーハ以上

銅：◎  $3 \times 10^9$  原子/cm<sup>2</sup> 未満

△  $3 \times 10^9$  原子/cm<sup>2</sup> 以上～ $1 \times 10^{10}$  原子/cm<sup>2</sup> 未満

有機物（炭素原子換算）：◎  $1 \times 10^{10}$  原子/cm<sup>2</sup> 未満

表面仕上がり：親水性 水の接触角 5度未満

疎水性 水の接触角 5度以上

【0012】

【表1】

	洗浄工程				評価結果			
	酸性 オゾン水	アルカリ性 オゾン水	フッ酸	無薬注 オゾン水	微粒子	銅	有機物	表面 仕上がり
実施例1	あり	あり	あり	あり	◎	◎	◎	親水性
実施例2	あり	あり	なし	あり	◎	△	◎	親水性
実施例3	あり	あり	あり	なし	◎	◎	◎	疎水性
比較例1	あり	なし	あり	あり	NG	◎	◎	親水性
比較例2	なし	あり	あり	あり	△	△	◎	親水性

20

【0013】第1表に見られるように、酸性オゾン水洗浄、アルカリ性オゾン水洗浄及びフッ酸洗浄を行った実施例1と実施例3では、微粒子、銅及び有機物の除去率がすべて高く、清浄な表面が得られている。また、最後に無薬注オゾン水洗浄を行った実施例1では、表面が親水性となり、無薬注オゾン水洗浄を行わなかった実施例3では、表面は疎水性となっている。酸性オゾン水洗浄とアルカリ性オゾン水洗浄を行い、フッ酸洗浄を行わなかった実施例2では、銅の除去率がやや低いが、微粒子と有機物の除去率は高い。これに対して、アルカリ性オゾン水洗浄を行わなかった比較例1では、微粒子の除去率が低く、酸性オゾン水洗浄を行わなかった比較例2では、微粒子と銅の除去率がともにやや低く、洗浄が不十分である。

#### 【0014】

【発明の効果】本発明の電子材料の洗浄方法によれば、オゾン水と少量の薬液のみで構成される極めて簡単な洗浄レシピによって、従来のRCA法に匹敵する洗浄効果が得られる。また、使用する薬液が簡単なために、この洗浄方法を実現する洗浄装置も極めて簡便に組み上げる

ことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明方法の実施のための装置の一態様の工程系統図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ガス溶解器
- 2 オゾン水供給配管
- 3 酸注入部
- 4 アルカリ注入部
- 5 酸タンク
- 6 ポンプ
- 7 アルカリタンク
- 8 ポンプ
- 9 混合器
- 10 フッ酸系薬液タンク
- 11 ポンプ
- 12 洗浄ノズル
- 13 ウェーハチャック
- 14 駆動モータ
- 15 被洗浄物

40



テーマコード (参考)

H O 1 L 21/304

6 4 1

6 4 7

6 4 1

6 4 7 Z